

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月8日 (08.05.2003)

PCT

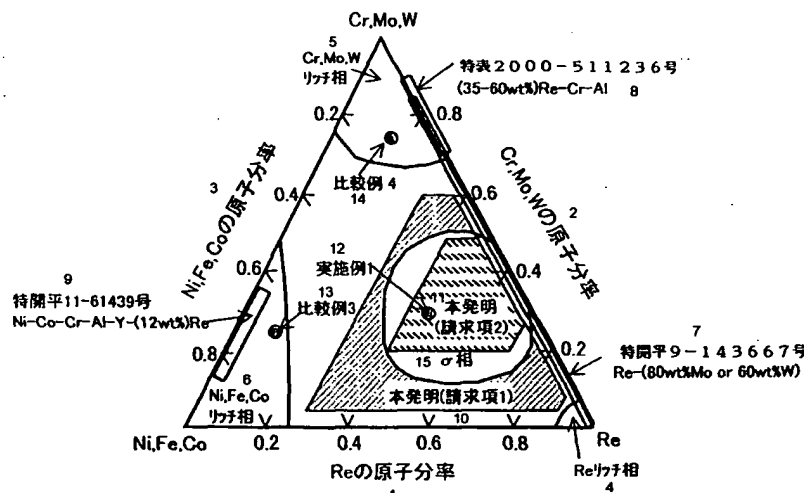
(10) 国際公開番号
WO 03/038152 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 28/00, 30/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09479 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成田 敏夫
(22) 国際出願日: 2002年9月13日 (13.09.2002) (NARITA, Toshio) [JP/JP]; 〒001-0901 北海道 札幌市
(25) 国際出願の言語: 日本語 北区新琴似1条9丁目7-8 Hokkaido (JP). 林 重成
(26) 国際公開の言語: 日本語 (HAYASHI, Shigenari) [JP/JP]; 〒060-0042 北海道 札幌市
(30) 優先権データ: 特願2001-335914 中央区大通西18丁目1-36 Hokkaido (JP). 吉岡 隆幸
2001年10月31日 (31.10.2001) JP (YOSHIOKA, Takayuki) [JP/JP]; 〒238-0313
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学 神奈川県 横須賀市 武3丁目11-14 ハイツヤ
技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川 マト201 Kanagawa (JP). 八 鐵 浩 (YAKUWA, Hi-
口市 本町4-1-8 Saitama (JP). 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都 藤沢市 稲荷
大田区 羽田旭町11-1 Tokyo (JP). 1-10-19-401 Kanagawa (JP).
(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈 川 県 横浜市 磯子区 中原 4-26-3 2-211 西 特
許事務所 Kanagawa (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: Re ALLOY COATING FOR DIFFUSION BARRIER

(54) 発明の名称: 拡散障壁用Re合金皮膜



- 1...ATOMIC FRACTION OF Re
2...ATOMIC FRACTION OF Cr, Mo and W
3...ATOMIC FRACTION OF Ni, Fe and Co
4...PHASE RICH IN Re
5...PHASE RICH IN Cr, Mo and W
6...PHASE RICH IN Ni, Fe and Co
7...H9-143667A
8...2000-511236A
9...H11-61439A
10...PRESENT INVENTION (CLAIM 1)
11...PRESENT INVENTION (CLAIM 2)
12...EXAMPLE 1
13...COMPARATIVE EXAMPLE 3
14...COMPARATIVE EXAMPLE 4
15...σ PHASE

(57) Abstract: A Re alloy coating for a diffusion barrier applied to a substrate, characterized in that it contains Re in an atomic percentage not less than 30 % and less than 90 %, at least one element selected from Cr, Mo and W in a total atomic percentage of not less than 5 % and less than 60 %, and at least one element selected from Ni, Fe and Co, and inevitable impurities in the balanced percentage. A layer having a desired alloy

[続葉有]



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

composition can be formed on the barrier coating by the surface coating method or through the diffusion of a component of the substrate, and when the barrier coating is subjected to a homogenization heat treatment and thereafter a cementation layer containing at least one element of Al, Si and Cr is laminated on the barrier coating, none of these elements substantially diffuses. Further, a stress relaxing layer comprising an alloy containing Re can be inserted between the substrate and the barrier coating. The Re alloy barrier coating allows the suppression of the deterioration of a substrate and a corrosion-resistant coating layer due to the reaction of the substrate and the coating layer, which has conventionally been a severe problem in the field of corrosion-resistant coatings such as a ceramic coating for heat shielding on a substrate made of e.g. a nickel base alloy, Al (or Cr or Si) pack cementation, thermal spraying and the like, and thus allows the increase of the life of a device.

(57) 要約:

Ni基合金などの基材の従来の熱遮蔽用セラミックス被覆やAl(あるいはCr, Si)拡散浸透処理、溶射などの耐食コーティングで問題となっている、基材とコーティング層との反応による基材およびコーティング層の劣化を抑制し、装置部材の寿命を延伸すること。

原子組成でReを30%以上90%未満、Cr、Mo、Wより選ばれる少なくとも1種以上の総量を5%以上60%未満含み、不可避免的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種以上とする基材に施された拡散障壁用Re合金皮膜。表面被覆法や基材からの拡散成分により所望の合金組成層を形成できるが、均質化熱処理された後に該皮膜にAl、Si、Crの中から少なくとも1種を含有する拡散浸透層を積層した場合にこれらの元素が実質的に拡散しない。皮膜と基材の間に、Reを含有する合金からなる応力緩和層を挿入することができる。

明 細 書

1 拡散障壁用Re合金皮膜

技術分野

本発明は、ガスタービン翼やジェットエンジンのタービン翼、ボイラ伝熱管など、高温装置部材の寿命を延伸するための技術に係わる。

背景技術

(1) 熱遮蔽コーティング(TBC)

産業用ガスタービン翼や、ボイラ管などの高温装置部材は、耐熱性および耐食性を向上させるために、表面にコーティングを施して使用する場合が多くある。一般に、耐熱性を向上させるには、熱遮蔽コーティング(TBC)と呼ばれるセラミックスコーティングがなされる。

セラミックスは、基材金属との熱膨張係数の差が大きく、TBC/基材界面において剥がれやすいため、通常、セラミックス層と基材金属の間に、アンダーコート(あるいはボンドコート)と呼ばれる合金層を挿入し、密着性を向上させて使用される。しかし、800～1200℃程度の超高温環境下においては、アンダーコートが基材と反応して劣化したり、また、アンダーコート表面に酸化皮膜が厚く成長することによってセラミックス層が剥離したりする。そのため、装置部材寿命が数ヶ月と短いことが大きな問題となっている。

20 (2) Al(またはCr, Si)拡散浸透処理

- 1 耐食性を向上させるには、AlあるいはCr、Siなどの拡散浸透処理が施されている。しかし、使用される環境が800～1200℃程度の超高温であると、耐食性に寄与する元素の拡散が著しく速く、反応性も大きいため、安定な保護性皮膜を長時間維持できない。また、500～800℃の温度域においても、ClやSなどを含んだ強
- 5 腐食性環境であると、保護性皮膜を形成するCrやAlなどの元素の消耗速度が大きいため、安定な保護性皮膜を長時間維持できず、装置寿命が著しく短いことが大きな問題となっている。

(3) Ni-Cr溶射

- 耐食性を向上させるために、高Ni-高Cr合金の溶射が施されることがある。しかし、上記(2)と同様の問題点がある。

(4) Reを添加したアンダーコートを兼ね備えたTBCシステム

- ReをTBCのアンダーコートに12重量%(原子組成では数%)以下添加したTBCシステムが特開平11-61439号公報によって開示されている。また、特表2000-511236号公報には、「超合金からなる基体とその上に設けられた層構造とを備えた構造
- 1 5 部品並びにその製造方法」として、Reを35～60重量%(原子組成では約15%～30%)含んだTBCのアンダーコートが提案されている。しかし、この際のReの役割については詳細な説明がなされておらず、効果も定かでない。また、米国特許第6,299,986号明細書には、Re5.0～7.0wt%を含むNi基超合金基体に4wt%以下のReを含むバリア皮膜を形成することが記載されている。

2 0 (5) ReおよびRe基合金皮膜

- 特開平3-120327号公報には、Re1～20wt%, Cr22～50wt%を含有するRe含有保護被膜が記載されている。特開平9-143667号公報には、純ReあるいはMoやWを含有し

1 たRe合金製高温部材の製造方法が開示されている。これは、ReあるいはRe合金の構造部材を製造する方法であり、薄板のReあるいはRe合金を単独で使用するためのものである。

5 発明の開示

従来の技術では、上記の問題点が解決できないため、現状では、装置の性能を犠牲にして、使用温度を下げることで装置部材の寿命の延伸を図っている。

本発明者らは、これまで、ReまたはRe合金を拡散バリアとする方法について研究開発を続けてきた [1 ; 庄司、久松、林、成田 : “超高温対応を目指した耐酸化性付与技術の開発指針-Ni基超合金へのレニウム基合金皮膜の応用-”, 日本学術振興会耐熱材料第123委員会報告, vol41, pp127 (March 2000)、2 ; T.Narita et al. : “Rhenium coating as a diffusion barrier on a nickel-based super alloy in high temperature oxidation”, Proc of HTCP2000, pp351, Science Reviews, Hokkaido (Sep. 2000)、3 ; 吉田、久松、林、成田、野口、八鍬、宮坂 : “メッキによる拡散障壁層の形成と耐酸化性”, 第47回材料と環境討論会予稿集, pp141, (社) 腐食防食協会, 山口 (2000年10月)、4 ; 久松、吉田、林、成田、村上、原田 : “Reコーティング膜の拡散バリアー特性とNi基超合金の耐酸化性”, 第47回材料と環境討論会予稿集, pp153, (社) 腐食防食協会, 山口, 2000年10月、5 ; T.Narita et al. : “Application of rhenium coating as a diffusion barrier to improve the high temperature oxidation resistance of nickel-based superalloy”, Paper No. 01157, CORROSION 2001, NACE Intl, Houston (March 2001)] が、拡散バリアとして安定な性能を発揮できる層構造については見いだされていない。

1 本発明は、従来のTBCシステムやAl(あるいはCr、Si)拡散浸透処理、溶射などの耐食コーティングで問題となっている、基材とコーティング層との反応による基材およびコーティング層の劣化を抑制し、装置部材の寿命を延伸することを目的とする。

5 Re(あるいはIr、Rh、Pt、W)合金層を、基材表面に被覆、あるいは基材とTBC層の間に挿入することによって、優れた拡散障壁層となる。しかしながら、Re合金皮膜中のRe濃度が低い場合(原子組成で30%Re未満)や、例えば、Re-Ni二元合金のように、高温下でReと安定な合金相を形成しない場合、Reリッチ相と他元素(例えば、Ni)リッチ相への相分離が起こり、拡散障壁としての機能が低下してしま

10 まう。

本発明者らは、基材に施されたRe合金皮膜中の合金元素を特定すること、および合金皮膜中のRe濃度をより高くすることで、高温において安定な合金相を形成でき、優れた拡散障壁層としての機能を引き出すことができることを見出した。本発明は、この優れた拡散障壁層を提供するものである。

15 すなわち、本発明は、原子組成でReを30%以上90%未満、Cr、Mo、Wより選ばれる少なくとも1種以上の総量を5%以上60%未満含み、不可避的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種以上とする基材に施された拡散障壁用Re合金皮膜であり、これによって、基材に優れた耐熱および耐食性を付与することを可能にする。

20 また、本発明は、該基材と該合金皮膜との間に、応力緩和層が挿入された構造を持つことを特徴とする上記の基材に施された拡散障壁層用合金皮膜である。この構造によって、基材と合金皮膜との熱膨張差による皮膜の割れを抑制し、該合

- 1 金皮膜を連続層として維持することが可能となる。これによって、合金皮膜の優れた耐熱・耐食性をより一層引き出すことが可能となる。

- また、本発明は、拡散障壁層用合金皮膜またはReを含有する応力緩和層が基材との間に挿入された拡散障壁用合金皮膜に、Al、Si、Crの少なくとも1種を主とする拡散浸透層を積層した構造を持つことを特徴とする上記の基材に施された拡散障壁層用合金皮膜である。この構造によって、耐食性を低下させる元素（例えば、Ti、Nb、Taなど）の基材から拡散浸透層への拡散、および基材の相安定性を低下させる元素（例えば、Al、Si、Cr）の拡散浸透層から基材への拡散を抑制することができる。これによって、優れた耐酸化性および基材の強度をより長時間維持
- 5 10 することが可能となる。

さらに、本発明は、上記の拡散障壁用合金皮膜に熱遮蔽用セラミックスを積層した構造を持つ皮膜であり、これによって、より高温下での材料の使用を可能とする。

15 図面の簡単な説明

- 第1図は、高温下におけるRe-(Cr, Mo, W)-(Ni, Fe, Co)合金の状態図と、本発明の拡散障壁用Re合金皮膜の合金組成を先行事例と比較して示す図である。第2図は、実施例のNi基合金の断面組織を示す模式図である。第3図は、比較例1～4のNi基合金の断面組織を示す模式図である。第4図は、実施例1のNi基合金を1100℃の大気
- 20 中で1ヶ月間酸化させた後の断面組織を示す模式図である。第5図は、比較例1～4のNi基合金を1100℃の大気中で1ヶ月間酸化させた後の断面組織を示す模式図である。第6図は、実施例1および比較例1～4のNi基合金を1100℃の大気中で1ヶ月間酸

- 1 化することによって表面に生成した酸化スケールの厚さを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

- 5 本発明は、原子組成でReを30%以上90%未満、Cr、Mo、Wより選ばれる少なくとも1種以上の総量を5%以上60%未満含み、不可避的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種以上とする基材に施された拡散障壁用Re合金皮
膜である。合金皮膜の拡散障壁層としての十分な機能を引き出すには、Reが、Cr、
Mo、Wより選ばれる少なくとも1種以上の元素、およびNi、Co、Feから選ばれる少
10 なくとも1種以上の元素と合金化する必要がある。この際、Reは原子組成で30%以
上90%未満、Cr、Mo、Wより選ばれる少なくとも1種以上の元素の総量は5%以上6
0%未満、不可避的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coから選ばれる少なくとも1
種以上とする必要がある。

- Reが30%未満では、高温下で、Re以外の合金元素リッチ層の割合が多くなり、
15 拡散障壁層として十分な機能を示さなくなる。一方、Reが90%以上ではRe単相と
なってしまう。Re単相は、Re合金相と異なり、熱ショック下でクラックが導入さ
れやすく、かつ基材との密着性が低いため、長時間拡散障壁層として基材表面に
安定に存在することができない。したがって、Re濃度は原子組成で30%以上90%
未満に限定した。より好ましくは、原子組成でReが40%以上70%以下である。

- 20 Cr、Mo、Wは、Reと合金化すると、 σ 相と呼ばれる安定な相を形成する。この
 σ 相が優れた拡散障壁層としての機能を発揮する。Cr、Mo、Wの総量が5%未満で
は、Re単相となってしまう σ 相は形成しない。一方、60%以上では、 σ 層よりも

1 Cr、MoあるいはWリッチ相が多く生成してしまい、拡散障壁層としての機能が低下する。したがって、Cr、Mo、Wは、その総量を5%以上60%未満に限定した。より好ましくは、原子組成でCr、Mo、Wの総量が20%以上50%以下である。

5 Ni、Fe、Coは、Re-Cr(あるいはMo、W)合金と合金化すると、 σ 相の安定領域を広げる効果をもつ。すなわち、Re-Cr(あるいはMo、W)合金では、 σ 相が安定になるRe濃度は約50~70原子%であるのに対し、Ni、Fe、Coと合金化すると、 σ 相の安定領域が約30~80原子%Reの範囲まで広がる。

また、耐熱合金の基材には、Ni、Fe、Co基合金が用いられることが多く、これらの元素がRe合金皮膜中に含まれていることで、基材と皮膜の密着性を向上させることができる。したがって、合金化する元素は、基材がNi基合金であればNiを、10 Fe基であればFeを、Co基であればCoを含むことが好ましい。

以上の説明から、拡散障壁層として有効な合金組成範囲を、Re-(Cr, Mo, W)-(Ni, Fe, Co)合金の状態図と重ねて第1図に示す。比較のため、先行事例の合金組成範囲も併せて示す。このように、先行事例である特表2000-511236号公報の合金皮15 膜はCrリッチ相、特開平11-61439号はNiリッチ相の組成範囲であり、拡散障壁層としての役割を果さない。

一方、特開平9-143667号公報は、Ni、Fe、Coを含まないため、熱ショックによりクラックが入りやすく、かつ基材との密着性も良くない。この皮膜は、特開平9-143667号公報の明細書にもあるように、基材に被覆せずに単独で使用するため20 のものである。したがって、この皮膜が基材に被覆された状態で使用されると、皮膜の破壊が容易に生じ、基材の耐熱性、耐食性が損なわれる。

それに対して、本発明の合金皮膜は、第1図に示すとおり、優れた拡散障壁層と

1 なる σ 相単相領域を中心とした組成であり、優れた拡散障壁層としての機能を有する。また、基材に用いられる耐熱合金の主成分であるNi、Fe、またはCoを含むため基材との密着性が良く、基材表面に施した状態での長時間の使用が可能となる。

5 このRe合金皮膜は、好ましくは、マグネトロンスパッタリング法により形成できるが、物理蒸着法、化学蒸着法、溶射法によっても同様の合金皮膜の形成が可能である。これらの皮膜形成方法により所望の合金組成のRe合金皮膜を形成する方法に限らず、加熱処理により基材の合金成分の拡散により所望のRe合金皮膜が形成されるようにしてもよい。例えば、上記のいずれかの被覆方法によりRe-Cr
10 合金皮膜を形成し、拡散浸透処理の加熱により基材中のNiの拡散によりRe-Cr-Ni合金層が形成されるようにしてもよい。いずれの場合も、基材に被覆したRe層またはRe合金層の組成、組織の均質化をはかるために真空、不活性雰囲気などの非酸化性雰囲気中で高温で十分加熱処理することが望ましい。こうすることにより、Al、Si、Crの中から少なくとも1種を含有する拡散浸透層を積層した構造において、基材からの成分は拡散するもののAl、Si、Cr元素を実質的に拡散しないようにすることができる。

該基材と該合金皮膜との間に、応力緩和層を挿入する場合、応力緩和層は、拡散障壁層よりも、例えば、Re濃度を約5~20原子%低く、NiあるいはFe、Coを約5~20原子%多くしたRe-(Cr, Mo, W)-(Ni, Fe, Co)合金層とすることが望ましい。この構造によって、基材と合金皮膜との熱膨張差による皮膜の割れを抑制し、該合金皮膜を連続層として維持することが可能となり、合金皮膜の優れた耐熱性、耐食性をより一層引き出すことが可能となる。

1 Al、Si、Crの少なくとも1種を含有する拡散浸透層を積層する方法としては、
パック法やCVD法などの公知の手段を適宜採用することができる。例えば、拡散
させるAl、Si、またはCrの受容層としてNi、Fe、Coなどの少なくとも1種からな
る金属層をRe-Cr合金皮膜上にメッキし、高温で加熱拡散によりAl、Si、またはC
5 rとこれらの金属との合金層を形成する。

上記の拡散障壁用合金皮膜に熱遮蔽用セラミックスを積層する場合、セラミッ
クスは、ZrO₂、CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃の少なくとも1種以上を含むことが望まし
い。これによって、内部の合金層温度を低下させ、合金皮膜表面の酸化物成長を
抑制すると共に、合金皮膜と基材との拡散を抑制し、合金皮膜および基材の組織
10 の安定性をより長時間保つことが可能となる。

(実施例)

実施例1

ガスタービンの動翼や静翼材として用いられるNi基合金Inconel 718 (Ni-19%Cr-19%Fe-5%Nb-3%Mo-0.9%Ti-0.4%Al(重量%)) に、80原子%Re-20原子%Ni合金皮
15 膜を被覆後、Niめっきを施し、更にアルミ拡散浸透処理を施した。合金皮膜は、
80原子%Re-20原子%Ni合金をターゲットとして、マグネトロンスパッタリング
法によって基材表面に被覆した後、真空中、1100℃で5時間被覆を均質化熱処理
することで形成した。

Niめっきには、ワット浴を用いた。すなわち、浴組成は、重量比でNiSO₄・7H₂O
20 : NiCl₂ : H₃BO₃ = 20 : 3 : 2、pH=5とし、浴温50℃、電流密度50mA/cm²とした。アル
ミ拡散処理は、Ni-50原子%Alの合金粉末+Al₂O₃の混合粉末中に、Re合金被覆お
よびNiめっきを施した基材を埋没して、真空中、1000℃で5時間処理することによ

1 行って行った。

処理後のNi基合金の断面組織を第2図に示す。また、表1には、電子線マイクロアナライザ(EPMA)による第2図中の各点の組成分析結果を示す。表中の(1)～(5)は、第2図中の(1)～(5)に対応する。

5 (表1)

	(原子%)				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Re	0.0	0.1	47.4	0.0	0.0
Ni	53.6	53.1	15.2	50.2	50.3
Cr	21.2	20.5	24.6	0.0	0.0
Fe	18.5	18.9	8.2	0.0	0.0
Mo	1.5	1.2	4.3	0.0	0.0
Nb	2.9	3.2	0.1	0.0	0.0
Al	1.2	1.5	0.1	49.8	49.7
Ti	1.1	1.5	0.1	0.0	0.0

10

これより、80原子%Re-20原子%Ni合金皮膜は、その後処理によって、基材の成分の拡散により原子組成で47.4%Re-24.6%Cr-15.2%Ni-8.2%Fe-4.3%Mo(47.4%
15 Re-28.9%(Cr, Mo)-23.4%(Ni, Fe))合金皮膜、すなわち σ 相の組成になっていることが分かる(第1図参照)。

比較例1～4

比較例1として、第3図(a)に、無垢のNi基合金(Inconel 718)、比較例2として、第3図(b)に、アルミ拡散浸透処理のみを施したNi基合金(Inconel 718)、比較例3
20 として、第3図(c)に、20原子%Re-60原子%Ni-20原子%Cr合金皮膜を被覆後にNiめっきおよびアルミ拡散浸透処理を施したNi基合金(Inconel 718)、比較例4として、第3図(d)に、20原子%Re-80原子%Cr合金皮膜を被覆後にNiめっきおよびアル

1 ミ拡散浸透処理を施したNi基合金(Inconel 718)の断面組織をそれぞれ示す。

Re合金皮膜は、マグネトロンスパッタリング法により比較例3では20原子%Re-60原子%Ni-20原子%Cr合金を、比較例4では20原子%Re-80原子%Cr合金を被覆後に真空中1100℃で5時間熱処理することによって形成した。Niめっきおよびアルミ

5 ルミ拡散浸透条件は、実施例1と同じとした。

表2は、比較例1のNi基合金断面の各点における組成分析結果を示す表である。

表中の(1)～(3)は、第3図(a)中の(1)～(3)に対応する。

(表2)

(原子%)

	(1)	(2)	(3)
Re	0.0	0.0	0.0
Ni	53.0	52.8	53.2
Cr	20.1	19.8	19.7
Fe	20.2	19.7	19.9
Mo	1.9	2.0	2.2
Nb	3.0	2.7	3.1
Al	0.9	1.1	1.0
Ti	0.9	0.7	0.9

1 5 表3は、比較例2のNi基合金断面の各点における組成分析結果を示す表である。

表中の(1)～(5)は、第3図(b)中の(1)～(5)に対応する。

(表3)

(原子%)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Re	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	53.5	52.1	48.8	39.8	40.7
Cr	21.0	18.0	16.5	4.6	4.2
Fe	18.7	15.3	13.1	6.2	4.9
Mo	1.9	2.0	2.2	0.1	0.0
Nb	2.7	2.9	2.8	0.2	0.2
Al	1.2	7.9	14.7	48.8	49.8
Ti	1.0	1.8	1.9	0.3	0.2

表4は、比較例3のNi基合金断面の各点における組成分析結果を示す表である。

表中の(1)～(5)は、第3図(c)中の(1)～(5)に対応する。

(表 4)

(原子%)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Re	0.0	0.9	10.3	0.7	0.0
Ni	53.5	54.8	41.8	40.3	40.7
Cr	20.8	18.0	16.9	7.1	4.2
Fe	19.1	16.1	15.1	8.1	4.9
Mo	1.6	1.8	2.2	0.5	0.0
Nb	3.0	2.9	2.8	1.0	0.6
Al	1.0	4.5	10.1	42.0	49.5
Ti	1.0	1.0	0.8	0.3	0.1

表5は、比較例4のNi基合金断面の各点における組成分析結果を示す表である。

表中の(1)～(5)は、第3図(d)中の(1)～(5)に対応する。

(表 5)

(原子%)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Re	0.0	1.2	10.8	1.2	0.0
Ni	53.2	51.3	9.7	33.4	38.6
Cr	19.8	25.4	65.5	21.6	9.8
Fe	20.4	15.0	5.3	4.2	2.6
Mo	1.6	1.8	1.9	0.4	0.0
Nb	3.0	2.3	1.1	1.0	0.5
Al	0.9	2.0	4.9	37.8	48.3
Ti	1.1	1.0	0.8	0.4	0.2

比較例2～4のRe合金皮膜とNi-Al合金拡散浸透層とからなるコーティング層表面近傍のAl濃度は、いずれも約50原子%であり、実施例1とほぼ同程度になって

1 いる。しかし、実施例1とは異なり、比較例2～4のいずれも、Alは基材側に、Ti
、Nbはコーティング層側に拡散している様子が分かる。

また、比較例3において、20原子%Re-60原子%Ni-20原子%Cr合金皮膜層は、
後処理によって、原子組成で10.3%Re-41.8%Ni-16.9%Cr-15.1%Fe-2.2%Mo-2.8Nb-
5 10.1%Al-0.8%Ti (10.3%Re-19.1%(Cr, Mo)-56.9%(Ni, Fe)-10.1%Al-3.6%(Nb, Ti)) 合
金皮膜になっており、第1図中のNi, Feリッチ相の領域に位置し、先行事例である
特開平11-61439号公報に開示された合金の組成に近い。

一方、比較例4において、20原子%Re-80原子%Cr合金皮膜層は、後処理によっ
て、原子組成で10.8%Re-9.7%Ni-65.5%Cr-5.3%Fe-1.9%Mo-1.1Nb-4.9%Al-0.8%Ti
10 (10.8%Re-67.4%(Cr, Mo)-15.0%(Ni, Fe)-4.9%Al-1.9%(Nb, Ti)) 合金皮膜になって
おり、第1図中のCr, Moリッチ相の領域に位置し、先行事例である特表2000-5112
36号公報の組成に近い。

実施例1および比較例1～4の合金を1100℃の大気中で1ヶ月間酸化させた後の
断面組織を、第4図および第5図(a)～(d)に示す。第2図は、第4図に、第3図(a)～
15 (d)は、第5図(a)～(d)にそれぞれ対応する。

また、表6は、実施例1のNi基合金の酸化後の試験片断面の各点における組成分
析結果を示す表である。表中の(1)～(6)は、第4図中の(1)～(6)に対応する。

(表 6)

(原子%)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Re	0.0	0.1	48.0	0.1	0.0	0.0
Ni	53.6	53.1	13.9	49.8	51.5	0.0
Cr	21.2	20.9	25.6	0.2	0.0	0.0
Fe	18.5	18.4	8.2	0.0	0.0	0.0
Mo	1.5	1.3	4.0	0.1	0.0	0.0
Nb	2.9	3.2	0.1	0.0	0.0	0.0
Al	1.2	1.5	0.1	49.8	48.5	39.8
Ti	1.1	1.5	0.1	0.0	0.0	0.0
O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	60.2

表7は、比較例1のNi基合金の酸化後の試験片断面の各点における組成分析結果

を示す表である。表中の(1)～(6)は、第5図(a)中の(1)～(6)に対応する。

(表 7)

(原子%)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Re	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	52.7	55.7	57.7	2.9	16.4	33.1
Cr	20.9	15.6	13.9	34.8	26.1	6.6
Fe	19.1	20.8	20.1	2.2	7.0	10.3
Mo	2.0	3.5	3.3	0.2	0.1	0.0
Nb	3.0	2.9	3.6	0.0	0.3	0.5
Al	1.2	0.8	0.5	0.2	0.6	0.7
Ti	1.1	0.7	0.9	0.1	0.0	0.0
O	0.0	0.0	0.0	59.6	49.5	48.8

表8は、比較例2のNi基合金の酸化後の試験片断面の各点における組成分析結果

を示す表である。表中の(1)～(6)は、第5図(b)中の(1)～(6)に対応する。

(表 8)

	(原子%)					
Re	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	53.0	49.9	46.6	57.7	61.8	19.8
Cr	21.0	17.6	12.8	5.3	4.9	0.9
Fe	19.1	15.6	15.2	10.2	11.9	5.1
Mo	1.9	2.0	2.1	0.5	0.3	0.0
Nb	3.2	2.9	2.8	0.1	0.3	0.3
Al	0.9	10.2	18.2	25.4	20.1	22.7
Ti	0.9	1.8	2.3	0.8	0.7	0.1
O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	51.1

表9は、比較例3のNi基合金の酸化後の試験片断面の各点における組成分析結果

を示す表である。表中の(1)～(6)は、第5図(c)中の(1)～(6)に対応する。

(表 9)

	(原子%)					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Re	0.0	1.2	10.1	0.7	0.0	0.0
Ni	53.4	51.0	39.9	58.7	66.1	7.3
Cr	20.8	18.6	16.9	5.4	2.4	0.4
Fe	19.1	15.2	13.7	10.2	7.1	4.3
Mo	1.6	2.1	1.9	0.3	0.0	0.0
Nb	3.0	2.6	2.2	0.8	0.7	0.2
Al	1.0	8.5	14.5	23.5	23.3	28.5
Ti	1.1	0.8	0.8	0.4	0.4	0.2
O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	59.1

表10は、比較例4のNi基合金の酸化後の試験片断面の各点における組成分析結

果を示す表である。表中の(1)～(6)は、第5図(d)中の(1)～(6)に対応する。更に、

第6図には、これらの表面に生成した酸化スケールの厚さを示す。

(表 10)

(原子%)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Re	0.0	1.2	11.0	1.2	0.0	0.0
Ni	53.1	48.0	9.7	45.4	47.3	4.1
Cr	19.8	26.0	58.8	24.3	23.4	3.1
Fe	20.4	12.6	4.3	4.4	3.9	3.9
Mo	1.6	1.9	1.8	0.4	0.2	0.0
Nb	3.0	2.2	1.1	0.9	0.8	0.2
Al	0.9	7.1	12.5	22.9	24.1	29.0
Ti	1.2	1.0	0.8	0.5	0.3	0.2
O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	59.5

実施例1では、コーティング層表面に約2 μ mの他の元素をほとんど含まないAl₂

O₃から成る薄く緻密な酸化スケールを生成し、皮膜の剥離等は見られなかった。

また、Ni-Al合金拡散浸透層への基材からの他の元素(例えば、Ti、Nb等)の拡散、および基材中へのAlの拡散はほとんど見られず、Ni-Al合金拡散浸透層中のAl濃度は酸化前とほぼ同等の約50%を保っており、基材の組成も酸化前と大きな差異はなかった。更に、Re合金拡散障壁層も酸化前と同等の組成を示していた。

それに対して、比較例1~3の酸化結果は以下のものであった。無垢のNi基合金((a)、比較例1)は、表面に、Ni、Fe、Crを主成分とする外層とCrを主成分とする内層の二層の酸化スケールと基材中に内部酸化物を形成した。その酸化スケールは100 μ m以上に及ぶ厚いものであり、かつ多くの皮膜の剥離が見られた。

比較例2のアルミ拡散浸透処理のみを施したNi基合金(b)は、約15 μ mのNi、Al、Feを主成分とする酸化スケールを生成したが、比較例1と同様、皮膜の剥離が見られた。また、酸化前に約50%あったNi-Al拡散浸透層のAl濃度は、酸化後には、約20%にまで低下していた。すなわち、酸化速度が大きいとAlの消費速度が大き

1 く、かつ基材中への拡散によってAl濃度が低下したことが分かる。

比較例3の10.3%Re-19.1%(Cr, Mo)-56.9%(Ni, Fe)-10.1%Al-3.6%(Nb, Ti)合金皮膜を被覆後にアルミ拡散浸透処理を施したNi基合金(c)は、比較例1、2と比較すると皮膜の剥離量は少なかったが、約11 μ mの厚さの、Al、Ni、Feを主成分としてTiやNbを含んだ酸化スケールを生成した。

酸化スケールの成長が放物線的であると仮定した場合、同じ期間での酸化スケール厚さが5倍異なると、それらの寿命は25倍異なる計算になる。したがって、実施例1との酸化スケール厚さの差異は大きな差異であるといえる。

また、酸化前に50%近くあったNi-Al拡散浸透層のAl濃度は、酸化後には約23%にまで低下していた。更に、基材表面近傍のAl濃度は約9%に上昇していた。これらの結果から、Re濃度が低い10.3原子%Re-19.1原子%(Cr, Mo)-56.9原子%(Ni, Fe)-10.1原子%Al-3.6原子%(Nb, Ti)合金皮膜を被覆しても、1100℃での酸化中に、TiやNbは基材からコーティング層へ、AlはNi-Al拡散浸透層から基材へ拡散してしまうことが分かる。

15 比較例4の10.8原子%Re-67.4原子%(Cr, Mo)-15.0原子%(Ni, Fe)-4.9原子%Al-1.9原子%(Nb, Ti)合金皮膜を被覆後にアルミ拡散浸透処理を施したNi基合金(d)は、比較例3と類似の挙動を示し、約9 μ mの厚さの、Al、Ni、Fe、Crを主成分としてTiやNbを含んだ酸化スケールを生成した。

酸化前に50%近くあったNi-Al拡散浸透層のAl濃度は、酸化後には約24%にまで低下していた。更に、基材表面近傍のAl濃度は約7%に上昇していた。これらの結果から、Re濃度が低い10.8原子%Re-67.4原子%(Cr, Mo)-15.0原子%(Ni, Fe)-4.9原子%Al-1.9原子%(Nb, Ti)合金皮膜を被覆しても、1100℃での酸化中に、TiやNb

- 1 は基材からコーティング層へ、AlはNi-Al拡散浸透層から基材へ拡散してしまうことが分かる。

以上の結果から、本発明品の一例である実施例1（47.4原子%Re-28.9原子%(Cr, Mo)-23.4原子%(Ni, Fe)合金皮膜）は、1100℃/1ヶ月の酸化に対して、拡散障壁層
5 として十分な機能を果たし、基材に優れた耐酸化性を付与することが示された。

- 一方、無垢のNi基合金だけでなく、アルミ拡散処理のみを施したNi基合金、および低濃度のRe合金皮膜+アルミ拡散浸透層をコーティングしたNi基合金は、酸化前のコーティング表面のAl濃度が実施例1とほぼ同程度であるにもかかわらず、厚い酸化スケールを生成した。これは、1100℃/1ヶ月間の酸化中に、基材/コー
10 ティング層間で元素の拡散が活発に起こったため、Al合金層のAlが基材へ拡散してAl濃度が低下したこと、およびTiやNbなどが基材から酸化スケール中へ拡散してAl₂O₃の純度が低下したことに起因する。

産業上の利用可能性

- 15 原子組成でReを30%以上90%未満、Cr、Mo、Wより選ばれる少なくとも1種以上の総量を5%以上60%未満含み、不可避免的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種以上とする基材に施された拡散障壁用Re合金皮膜を高温装置部材表面に被覆（あるいは基材とTBC層の間に挿入）することで、耐熱性、耐食性に優れた装置部材を提供することができると共に、従来例と比較して著し
20 く装置の寿命を延伸することができる。

請求の範囲

1

1. 原子組成でReを30%以上90%未満、Cr、Mo、Wより選ばれる少なくとも1種以上の総量を5%以上60%未満含み、不可避免的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種以上とする基材に施された拡散障壁用Re合金皮膜。

5

2. 原子組成でReを40%以上70%以下、Cr、Mo、Wより選ばれる少なくとも1種以上の総量を20%以上50%未満含み、不可避免的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種以上とする基材に施された拡散障壁用Re合金基材皮膜。

10

3. 均質化熱処理した後、Al、Si、Crの中から少なくとも1種を含有する拡散浸透層を積層した構造においてこれらの元素を実質的に含有しないことを特徴とする請求の範囲第1項または2に記載の拡散障壁層用Re合金皮膜。

4. 基材がNi基合金であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の拡散障壁用Re合金皮膜。

15

5. 合金組織が連続層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のRe合金皮膜。

6. 請求の範囲第5項に記載の皮膜と基材の間に、Reを含有する合金からなる応力緩和層が挿入された構造を持つことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の拡散障壁層用Re合金皮膜。

20

7. 請求の範囲第5項または6に記載の皮膜にAl、Si、Crの中から少なくとも1種を含有する拡散浸透層を積層した構造を持つことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の拡散障壁層用Re合金皮膜。

8. 請求の範囲第7項に記載の皮膜に熱遮蔽用セラミックスを積層した構造を持

1 つことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の拡散障壁層用Re合金皮膜。

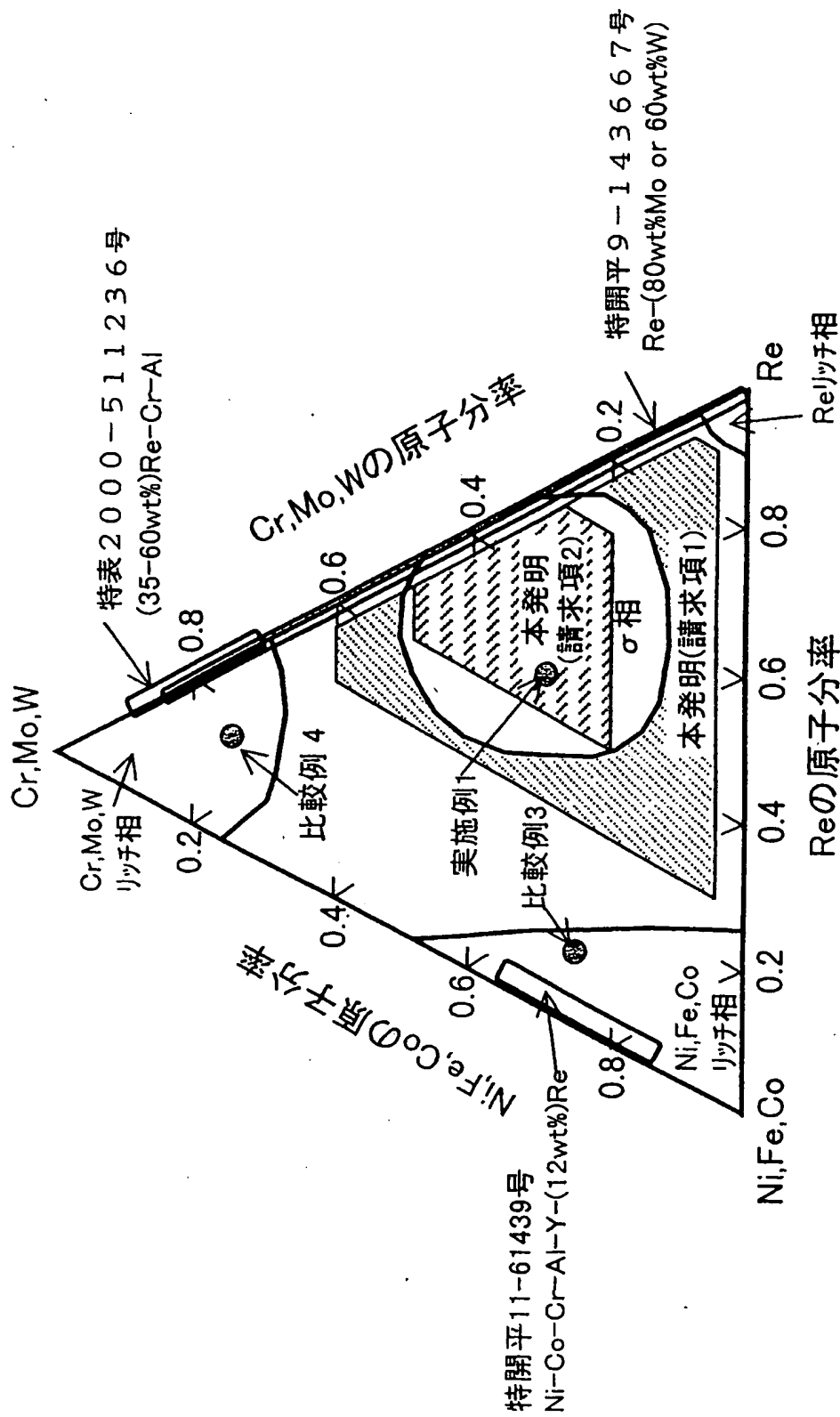
5

10

15

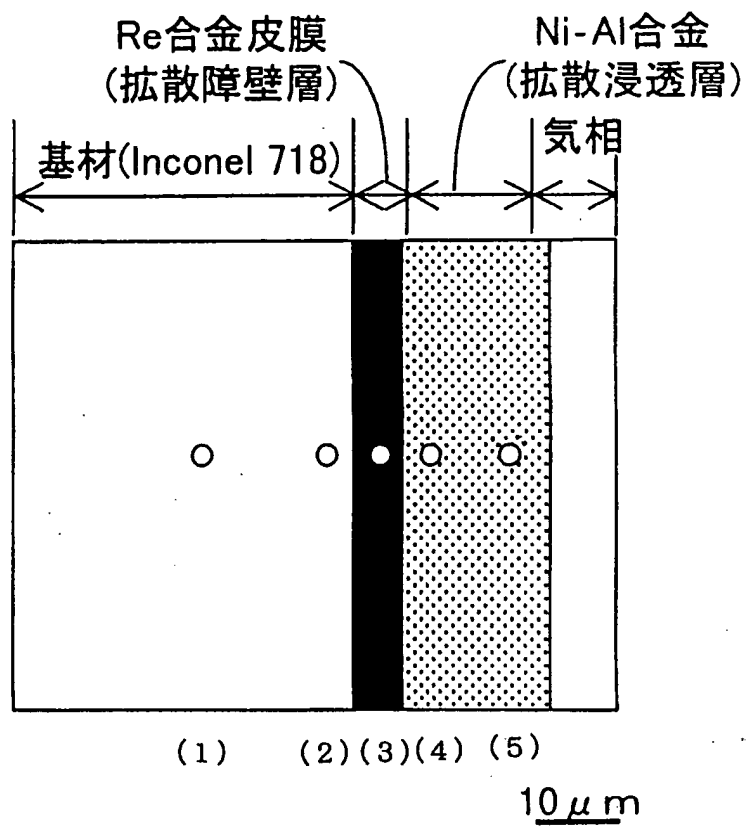
20

第1図

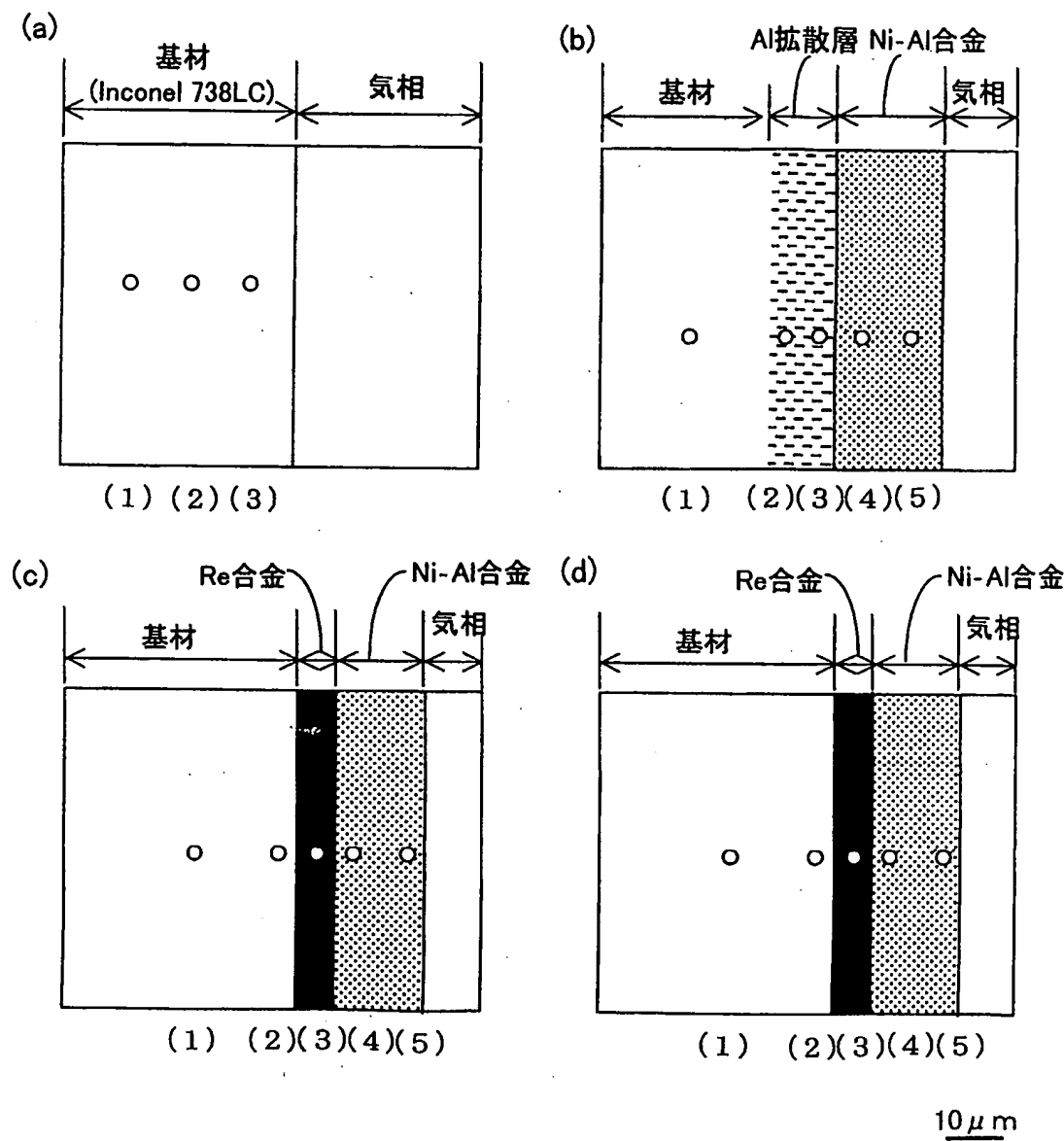


2/6

第2図

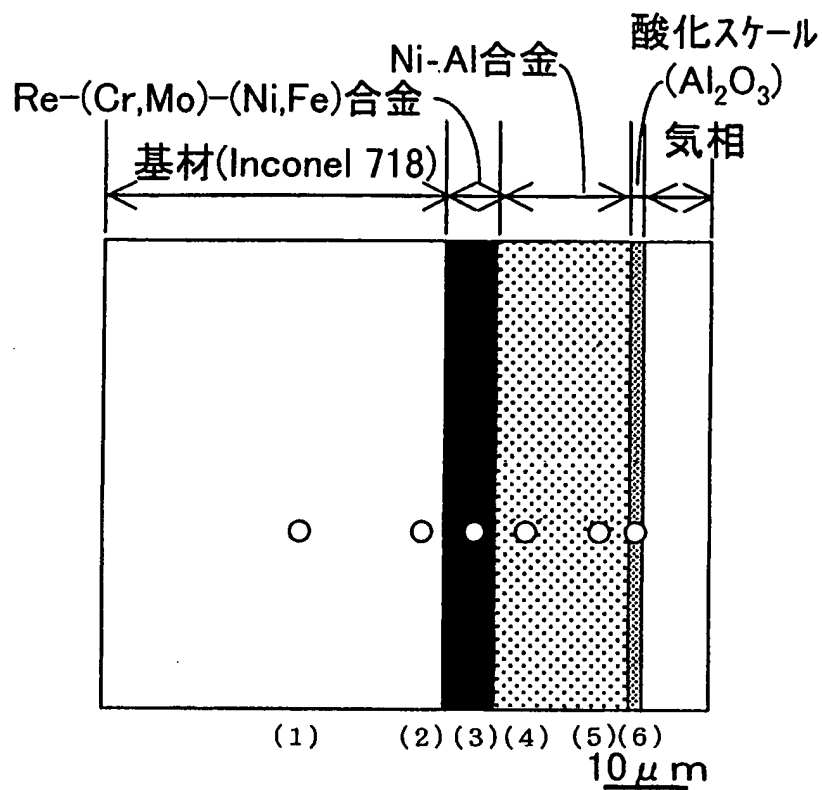


第 3 図



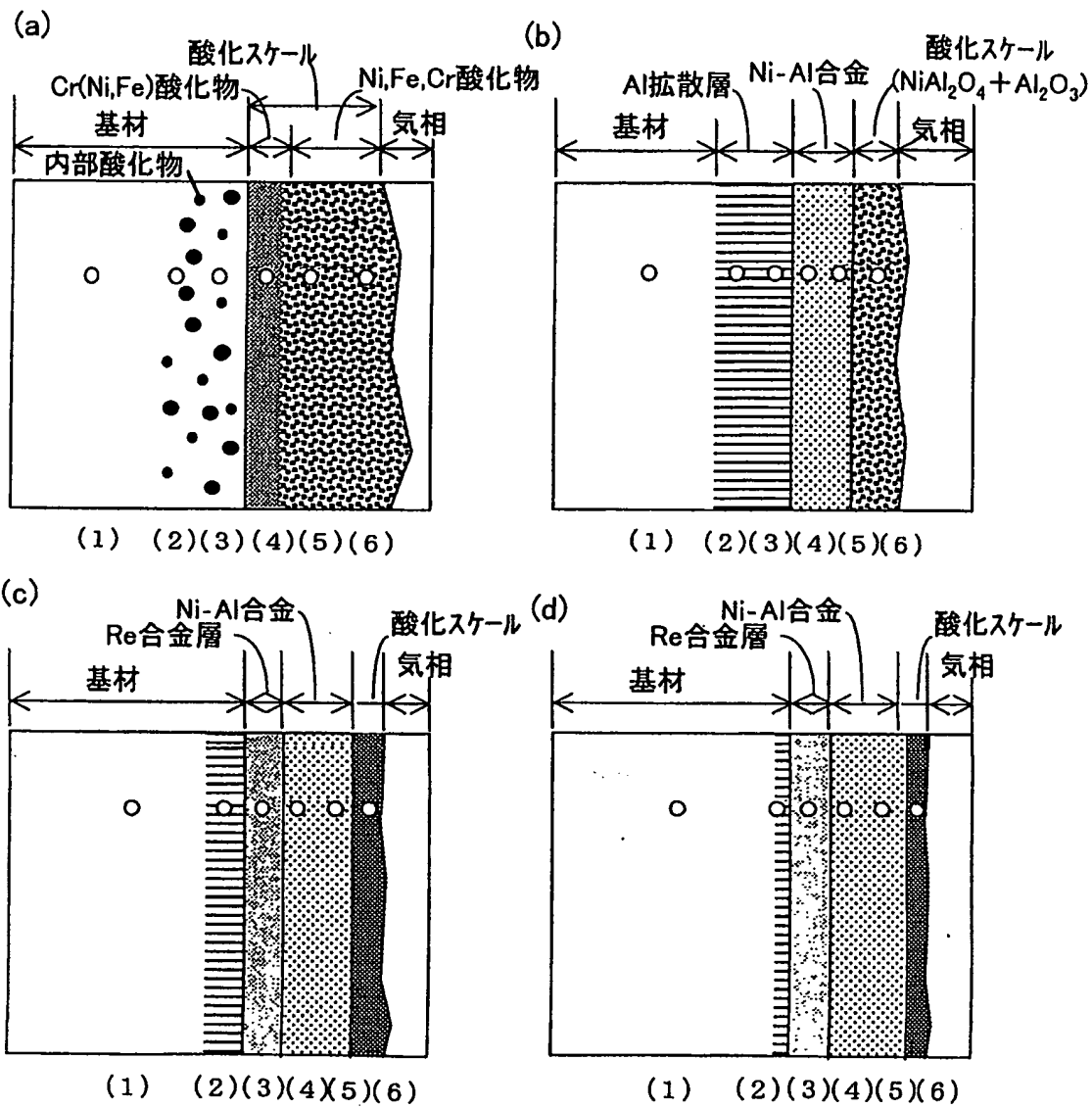
4/6

第4図



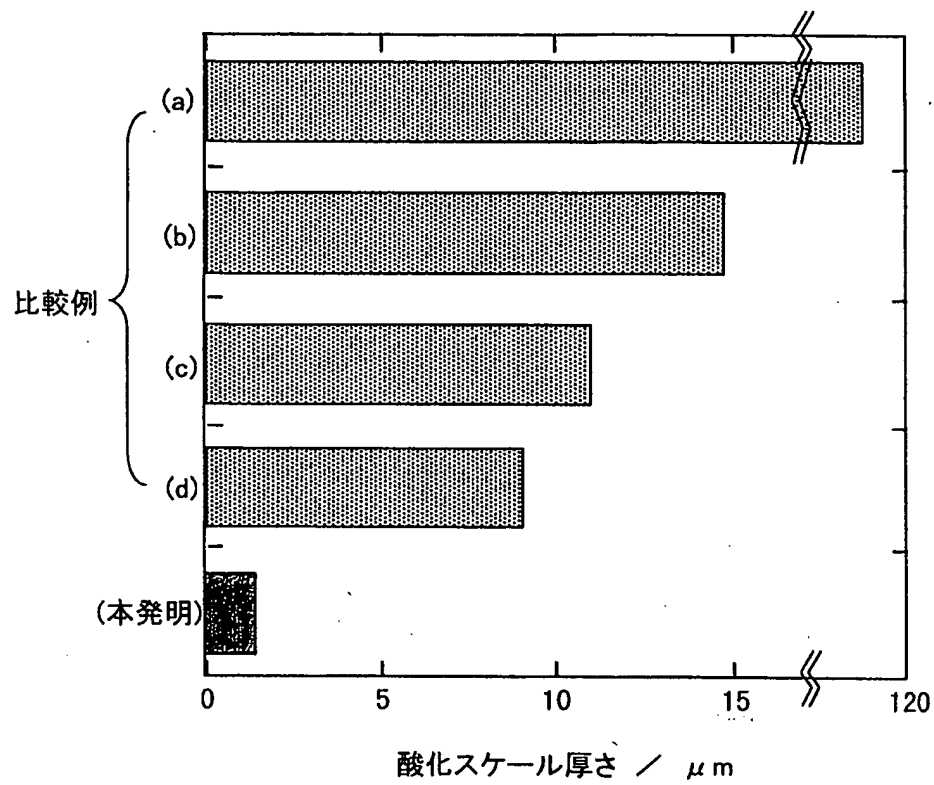
5/6

第5図

10 μ m

6/6

第6図



特許協力条約に基づく国際出願願書

P014P01PCT

原本（出願用） - 印刷日時 2002年09月11日（11.09.2002）水曜日 19時51分36秒

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)）	本国際出願に関し、 科学技術振興事業団は、 本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i)	開示の種類	その他：学会発表
VIII-5-1 (ii)	開示の日付：	2001年09月14日（14.09.2001）
VIII-5-1 (iii)	開示の名称：	社団法人 腐食防食協会
VIII-5-1 (iv)	開示の場所：	第48回材料と環境討論会
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。：	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C28/00, 30/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C28/00, 30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5993980 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT), 30 November, 1999 (30.11.99), Column 7, lines 52 to 63 & JP 10-507230 A page 9, lines 19 to 25 & EP 786017 A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 December, 2002 (11.12.02)Date of mailing of the international search report
24 December, 2002 (24.12.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 28/00. 30/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 28/00, 30/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2002年

日本国登録実用新案公報 1994—2002年

日本国実用新案登録公報 1996—2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5993980 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) NOVEMBER 30, 1999, 第7欄, 第52—63行 & JP 10—507230 A, 第9頁, 第19—25行 & EP 786017 A	1—8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.12.02

国際調査報告の発送日

24.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424